

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-033387

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl.

C02F 1/62

C02F 1/28

(21)Application number : 10-206536

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.07.1998

(72)Inventor : ASHITANI TOSHIO

FUJITA TETSUO

KATSUTA TOSHIFUMI

(54) METHOD FOR REMOVING ARSENIC IN WATER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently remove a very small amt. of arsenic by bringing hydrotalcite into contact with the water being alkali of excess specific conc.

SOLUTION: Hydrotalcite represented by the compsn. formula: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ or $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ is brought into contact with arsenic-contg. alkaline water of >pH 7 by applying a fixed bed circulation method or a powder dispersion method to efficiently remove the arsenic in the water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-33387

(P 2000-33387 A)

(43) 公開日 平成12年2月2日 (2000. 2. 2)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 2 F	1/62 C C U	C 0 2 F	1/62 C C U Z 4D024
	1/28 C C U		1/28 C C U B 4D038

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-206536

(22) 出願日 平成10年7月22日 (1998. 7. 22)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 蘆谷 俊夫

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 藤田 哲夫

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水中砒素の除去方法

(57) 【要約】

【課題】 p H 7 超のアルカリ性である水から砒素を効率良く除去する方法を提供する。

【解決手段】 吸着法による水中砒素の除去方法において、p H 7 超のアルカリ性である水に、組成式 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、又は $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ で示されるハイドロタルサイトを接触させることを特徴とする水中砒素の除去方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 吸着法による水中砒素の除去方法において、pH 7 超のアルカリ性である水にハイドロタルサイトを接触させることを特徴とする水中砒素の除去方法。

【請求項 2】 吸着法による水中砒素の除去方法において、pH 7 超のアルカリ性である水に、酸化剤を添加し、ハイドロタルサイトを接触させることを特徴とする水中砒素の除去方法。

【請求項 3】 BET 比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるハイドロタルサイトを用いることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の水中砒素の除去方法。

【請求項 4】 接触を、固定床流通法または粉末分散法で行うことを特徴とする請求項 1 から 3 いずれか記載の水中砒素の除去方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、水中砒素の除去方法に関する。詳細には、吸着法による水中砒素の除去方法において、pH 7 超のアルカリ性である水にハイドロタルサイトを接触させることを特徴とする水中砒素の除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、地下水、河川水、温泉水に含まれる微量の水中砒素の除去が要求されるようになってきた。特に、地下水、河川水の多くの水の pH が pH 7 超の弱アルカリ性である（日本水道協会発行の平成 5 年度全国水道統計によれば、全国 4171 箇所の地下水、湖沼水等の内、2552 箇所の水が pH 7 超である）ため、pH 7 超の弱アルカリ性である水に対して有効な水中砒素の除去方法が切望されている。

【0003】 従来、水中砒素の除去方法として、①砒素含有水に鉄塩又はアルミニウム塩又はカルシウム塩を添加後、pH 調整して生成する水酸化物沈殿に砒素を吸着共沈させた後、該沈殿を固液分離する凝集沈殿法、②砒素含有水を逆浸透膜又は限外濾過膜に供してアニオンを分離する膜濾過法、③砒素含有水に吸着材に添加後、砒素を吸着した吸着材を回収して砒素を除去する吸着法は公知である。通常、吸着法は処理場面積が取れない中小規模の処理場においては有用な処理方法である。

【0004】 吸着法においては、活性アルミナ、二酸化マンガン、酸化鉄、酸化セリウム、酸化第 2 鉄等が吸着材として用いられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、活性アルミナ、二酸化マンガン、酸化セリウム、酸化第 2 鉄は、酸性の水に対しては適度な砒素除去性能を示すものの、pH 7 超のアルカリ性である水に対しては砒素除去性能が十分でなかった。その為、処理すべき水を予め酸性にした後、活性アルミナ、二酸化マンガン等を使って水中砒素を除去する方法も提案されているが、前処理が

必要なこともあり実用になっていない。

【0006】 この様な状況に鑑み、本発明者等は、かかる問題点を解決すべく鋭意検討した結果、吸着法による水中砒素の除去方法において、pH 7 超のアルカリ性である水に特定の無機化合物を接触させる場合には、微量の砒素を効率良く除去できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】 以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明は、吸着法による水中砒素の除去方法において、pH 7 超のアルカリ性である水にハイドロタルサイトを接触させることを特徴とする水中砒素の除去方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明に使用するハイドロタルサイトは、組成式 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、又は $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ で示されるものであれば、天然品、合成品の何れであってもよい。また、ハイドロタルサイトの形状としては、特に制限はなく、粉状、球状、樽状、板状、ハニカム、棒状、円筒状、繊維状等各種のものが適用できる。合成ハイドロタルサイトは、例えば、アルミニウム塩とマグネシウム塩とを混合し、熟成する方法により得ることができる。尚、ハイドロタルサイトは、その比表面積が高いものほど砒素除去率が高くなる傾向にあることから、通常、BET 比表面積として $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g} \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0009】 本発明に供する水は、砒素を含有する水であって、その pH は 7 超のアルカリ性、好ましくは 7.5～9 である。水中砒素の形態としては、特に制限はなく例えば砒酸イオンや、 HAsO_2 、 H_3AsO_3 、 $\text{H}_3[\text{As}(\text{OH})_6]$ の亜砒酸等があり、好ましくは砒酸イオンがある。

【0010】 本発明において、水とハイドロタルサイトの接触は、従来公知の固定床流通法、粉末分散法等が適用できる。固定床流通法は、例えば、粒子径約 0.1～約 1.0 mm、好ましくは約 0.3 mm～約 0.6 mm に成形したハイドロタルサイトを固定床に充填し、空間速度 $1.5 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ で水を通水しハイドロタルサイトと接触させることにより、水中砒素をハイドロタルサイト粒子に吸着固定して、水中砒素を除去する方法である。粉末分散法は、例えば、攪拌槽に水を入れた後、粒子径約 0.005～約 0.3 mm、好ましくは約 0.01～約 0.1 mm ハイドロタルサイトを添加し攪拌することにより、水とハイドロタルサイトを接触させて水中砒素をハイドロタルサイトに吸着させた後、濾過又は沈降分離によりハイドロタルサイトを分離して、水中砒素を除去する方法である。

【0011】 本発明の水中砒素の除去方法の実施に際し

ては、ハイドロタルサイトと従来公知の吸着材である活性アルミナ、二酸化マンガン、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化チタニウム、酸化第2鉄の群れから選ばれた少なくとも1種の無機酸化物を併用してもよい。無機酸化物の形状としては、特に制限はなく、粉状、球状、樽状、板状、ハニカム、棒状、円筒状、繊維状等各種のものが適用できる。ハイドロタルサイトと無機酸化物を併用する場合には、粉末状のハイドロタルサイトと粉末状の無機酸化物とを混練等により成形したものを用いてもよい。

【0012】また、本発明の水中砒素の除去方法の実施に際しては、凝集沈殿法、膜濾過法等の従来公知の吸着法を組み合わせることも勿論可能である。例えば、砒素濃度が高い水に対しては、凝集沈殿法等により前処理した後、本発明の水中砒素の除去方法を適用すれば、効率的な処理が可能である。Fe、Mnの多い水に対しては、二酸化マンガンにより前処理した後、本発明の水中砒素の除去方法を行うことが好ましい。

【0013】さらに、本発明の水中砒素の除去方法の実施に際しては、水中砒素の形態が亜砒酸である水の場
合、従来公知の酸化剤（例えば、化学大辞典1、198*

粒子径 (μm) : レーザー散乱式粒度分布計〔リード アンド ノー
スラップ (LEED & NORTHROP) 社製マイクロトラックHRA〕により
、50重量%径を求めた。
比表面積 (m^2/g) : 窒素吸着によるBET法により測定した。
pH (-) : ガラス電極製pHメーターにより測定した。
砒素濃度 : 水素化合物発生-原子吸光法により測定した。

【0018】実施例10. 1mol/lの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液2000mlと0.5mol/lの $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液1200mlを10Lビーカーに入れ、混合した後、
予め0.5mol/l Na_2CO_3 溶液200mlと1
mol/l NaOH 溶液1600mlとを混合したアルカリ水溶液1800mlを添加する。次いで、アルミニウム・マグネシウム複合水和物沈殿スラリーを、水蒸気冷却管を備えたセパラブルフラスコに入れ100℃で24時間熟成した。熟成後、セパラブルフラスコよりスラリーを取り出して、孔径0.45 μm のミリポア濾紙にて濾過し、熟成液を除去した。得られたアルミニウム・マグネシウム複合水和物沈殿506gを10Lビーカーに入れ、水3Lを添加して30分間リバルブし、孔径
0.45 μm のミリポア濾紙にて濾過する操作を3回繰り返した。次いで、洗浄したアルミニウム・マグネシウム複合水和物沈殿を100℃で恒量となるまで乾燥し、アルミニウム・マグネシウム複合水和物粉末を得た。得られたアルミニウム・マグネシウム複合水和物粉末物性を調べた結果、粒子径75 μm 、比表面積109
 m^2/g 、組成式 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で表されるハイドロタルサイト(X線回折により同定)であった。

【0019】500mlの共栓付き三角フラスコに砒素

*4年3月15日発行、第217頁)、好ましくは空気、次亜塩素酸ナトリウム等を添加することにより、理由は詳らかではないが、砒素除去率が高くなる傾向がある。

【0014】尚、酸性の地下水、河川水、温泉水であっても、ハイドロタルサイトを接触させる処理工程においてpHが7超のアルカリ性である場合には、勿論、本発明の水中砒素の除去方法が適用可能である。

【0015】

【発明の効果】以上詳述した様に、本発明は、吸着法による水中砒素の除去方法において、pH7超のアルカリ性である水に吸着材としてハイドロタルサイトを接触させることを特徴とする水中砒素の除去方法を提供するものであり、かかる水中砒素の除去方法によれば、水中砒素を効率良く除去可能であることから、その産業上の利用価値は大なるものである。

【0016】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例により制限を受けるものではない。尚、本発明において、粒子径、比表面積、及びpHは以下の方法により測定した。

【0017】

濃度0.269mg/lの砒酸イオン含有水250mlを秤取し、先に合成したハイドロタルサイト25mgを添加して20℃の恒温水槽付きシェーカーにセットして24時間吸着させた。吸着終了後、吸着液を0.45 μm 濾紙で濾過し得られた濾液(処理水)の砒素濃度、pHを分析した。処理水の砒素濃度、砒素除去率、pHを表1に示す。

【0020】実施例2

500mlの共栓付き三角フラスコに砒素濃度0.269mg/lの砒酸イオン含有水250mlを秤取し、粒子径24 μm 、比表面積72 m^2/g 、組成式 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のハイドロタルサイト粉末(富田製薬株式会社製)25mgを添加して20℃の恒温水槽付きシェーカーにセットして24時間吸着させた。吸着終了後、吸着液を0.45 μm 濾紙で濾過し得られた濾液(処理水)の砒素濃度、pHを分析した。処理水の砒素濃度、砒素除去率、pHを表1に示す。

【0021】比較例1

500mlの共栓付き三角フラスコに砒素濃度0.290mg/lの砒酸イオン含有水250mlを秤取し、粒子径75 μm 、比表面積301 m^2/g の活性アルミナ粉末25mgを添加して20℃の恒温水槽付きシェーカーにセットして24時間吸着させた。吸着終了後、吸着

液を0.45 μ m濾紙で濾過し得られた濾液(処理水)の砒素濃度、pHを分析した。処理水の砒素濃度、砒素除去率、pHを表1に示す。

【0022】比較例2

500mlの共栓付き三角フラスコに砒素濃度0.285mg/lの砒酸イオン含有水250mlを秤取し、粒子径64 μ m、比表面積23m²/gの二酸化マンガン粉末25mgを添加して20℃の恒温水槽付きシェーカーにセットして24時間吸着させた。吸着終了後、吸着液を0.45 μ m濾紙で濾過し得られた濾液(処理水)の砒素濃度、pHを分析した。処理水の砒素濃度、砒素除去率、pHを表1に示す。

【0023】比較例3

500mlの共栓付き三角フラスコに砒素濃度0.290mg/lの砒酸イオン含有水250mlを秤取し、粒子径71 μ m、比表面積37m²/gの酸化ジルコニウム *

*ム粉末25mgを添加して20℃の恒温水槽付きシェーカーにセットして24時間吸着させた。吸着終了後、吸着液を0.45 μ m濾紙で濾過し得られた濾液(処理水)の砒素濃度、pHを分析した。処理水の砒素濃度、砒素除去率、pHを表1に示す。

【0024】比較例4

500mlの共栓付き三角フラスコに砒素濃度0.290mg/lの砒酸イオン含有水250mlを秤取し、粒子径86 μ m、比表面積1.6m²/gの酸化セリウム粉末25mgを添加して20℃の恒温水槽付きシェーカーにセットして24時間吸着させた。吸着終了後、吸着液を0.45 μ m濾紙で濾過し得られた濾液(処理水)の砒素濃度、pHを分析した。処理水の砒素濃度、砒素除去率、pHを表1に示す。

【0025】

【表1】

	吸着材	処理水 pH (-)	処理水砒素濃度 (mg/l)	砒素除去率 (%)
実施例1	ハイドロキソイド	8.8	0.017	94
実施例2	ハイドロキソイド	9.1	0.050	81
比較例1	活性炭	7.9	0.084	71
比較例2	二酸化マンガン	7.5	0.272	5
比較例3	酸化ジルコニウム	7.6	0.153	47
比較例4	酸化セリウム	7.7	0.274	6

フロントページの続き

(72)発明者 勝田 敏史
愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

Fターム(参考) 4D024 AA05 AA09 AB17 BA05 BA12
BA13 BB01 BC01 BC04 CA01
DB01 DB03 DB05 DB20 DB21
DB23 DB30
4D038 AA02 AB70 BA02 BB06 BB13
BB16 BB17 BB18